

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-240704

⑥Int.Cl.
 A 01 N 37/18
 37/36
 37/38

識別記号 A
 廃内整理番号 8930-4H
 8930-4H
 8930-4H※

⑪公開 平成3年(1991)10月28日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全15頁)

④発明の名称 フェニルビルビン酸アミド誘導体を有効成分とする除草剤

②特 願 平2-33376

②出 願 平2(1990)2月14日

⑦発明者 平井 憲次 神奈川県相模原市南台1-9-2-104
 ⑦発明者 中村 和美 千葉県我孫子市柴崎台3-5-25
 ⑦発明者 河村 保夫 千葉県船橋市坪井町722-1 日産化学工業株式会社中央
 研究所内
 ⑦発明者 銚巣 勤 埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470 日産化学工業株式会
 社生物科学研究所内
 ⑦出願人 財團法人相模中央化学
 研究所 東京都千代田区丸の内1丁目4番5号
 ⑦出願人 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
 ⑧代理人 弁理士 尊経夫 外1名

最終頁に続く

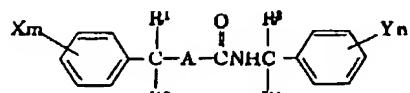
明細書

1. 発明の名称

フェニルビルビン酸アミド誘導体を有効成分
 とする除草剤

2. 特許請求の範囲

一般式



[式中、Xは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロアルキル基、ニトロ基またはアルコキシカルボニル基を表わす。R¹は水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表わし、R²はアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表わす。さらにR¹とR²は一体となってアルキリデン基または-(CH₂)₂-を表わすことができ、nは2から5の整数を表わす。Aはカルボニル基または-CH(Z)-を表わし、Yはハロゲン原子、ヒドロキシ基またはアルコキシ基を表わす。R³及びR⁴

は水素原子またはアルキル基を表わす。Yは水素原子ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロアルキル基を表わす。m及びnは1から5の整数を表わし、mが2以上の時Xは同一でも異なっていても良く、nが2以上の時Yは同一でも異なっていても良い。]で示されるフェニルビルビン酸アミド誘導体を有効成分とすることを特徴とする除草剤。

3. 発明の詳細な説明

[農業上の利用分野]

本発明はフェニルビルビン酸アミド誘導体を有効成分として含有する除草剤に関するものであり、特に水田用除草剤として有効である。

[従来の技術]

従来から重要作物、例えばイネ、大豆、小麦、トウモロコシ、ワタあるいはビート等を雑草から守り、これら重要作物の生産性を高めるために多くの除草剤が実用化されて来た。

特に近年、世界的な人口増加に伴い、重要作物の生産性が世界の食料経済に直接影響を与える

ることは必ずある。このことから、農業従事者にとって、重要作物栽培時に邪魔になる雑草を効率良く枯殺できる除草剤の開発が益々必要となっている。

このような除草剤として以下のようないくつかの条件を備えた薬剤の開発が切望されている。適度な残効性を有し、薬剤処理回数が少ないもの(このことは雑草防除作業の省力化を計る上でも重要な点である。)、幅広い殺草スペクトラムを有し、同時に作物に対しては安全性が高いもの、雑防除な多年生雑草にも効果が高いもの、更には、低用量で高い除草効果を有するもの(特に環境保護の観点からできるだけ低用量散布によって雑草を枯殺することが必要である。)が望ましい。しかしながら、既存の除草剤は必ずしも条件を満たしているものではない。

[発明が解決しようとする課題]

本発明の目的は、工業的に有利に合成でき、より低い用量で優れた除草効果を示し、かつ安全性が高く、さらに作物との選択性の良い除草

は水素原子またはアルキル基を表わす。Yは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはハルアルキル基を表わす。m及びnは1から5の整数を表わし、mが2以上の時Yは同一でも異なっていても良く、nが2以上の時Yは同一でも異なっていても良い。]で示されるフェニルビルビン酸アミド誘導体(以下、本発明化合物と称する。)が、ヒエ、コナギ、キカシグサ、ミズガヤツリ、ウリカワ、マツバヤイ、クロクワイ、ホタルイ等水田の一年生雑草及び多年生雑草に対して、土壤処理、茎葉処理あるいは灌水処理のいずれの場合においても強い殺草力を示し、更にイネに対して高い安全性を有することを見出して本発明を完成した。

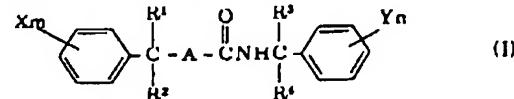
本発明化合物は従来全く知られておらず、新規化合物である。

前記一般式(I)で表される本発明化合物は下記一般式(II)

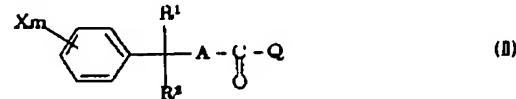
剤を提供することである。

[課題を解決するための手段]

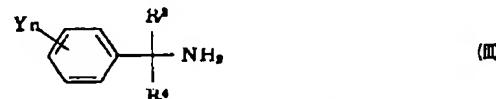
以上の観点から本発明者らは、重要作物に対して高い選択性を示し、低用量で優れた除草効果を有する除草剤を開発する為に長年にわたる研究を続けた結果、下記一般式(II)



(式中、Xは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロアルキル基、ニトロ基またはアルコキシカルボニル基を表わす。R¹は水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表わし、R²はアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を表わす。さらにR¹とR²は一体となってアルカリデン基または-(CH₂)₂-を表わすことができ、lは2から5の整数を表わす。Aはカルボニル基または-CH(Z)-を表わし、Zはハロゲン原子、ヒドロキシ基またはアルコキシ基を表わす。R³及びR⁴



(式中、X、m、R¹、R²及びAは前記と同様の意味を表し、Qはハロゲン、ヒドロキシまたはアルコキシ基を示す。)で表されるフェニルビルビン酸誘導体と下記一般式(IV)

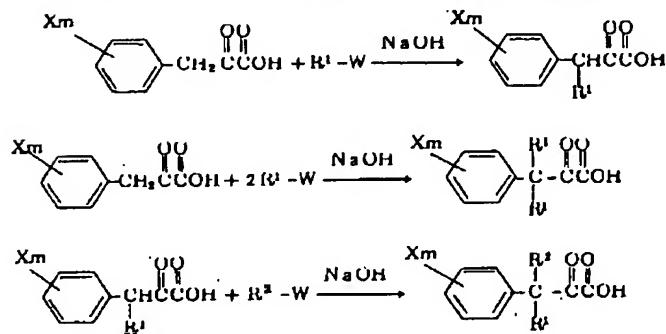


(式中、R³、R⁴、Y及びnは前記と同様の意味を表わす。)で表されるアミンとを反応させることにより製造することができる。本反応の原料として用いられる一般式(II)及び一般式(IV)の化合物のうち、

一般式(II)で示されるアミンは市販されているものをそのまま利用するか、又は公知の方法に従って市販原料より容易に合成することが出来る。

一般式(IV)で示される化合物においてAがカル

ボニル基及びQがヒドロキシ基であるビルピン酸誘導体は、公知の方法に従って市販原料より合成し得るものもあるが、下記反応式に示したごとく、アリールビルピン酸類を水酸化ナトリウム等の塩基の存在下、プロトン性溶媒中で R¹-W あるいは R²-W (R¹, R²は、前記と同じ意味を表わし、Wはハロゲン原子、あるいはスルホネート基である。)と反応させることにより合成することが出来る。(後記参考例参照)



[式中、X_m、m、R¹及びR²は前記と同じ意味を表し、Wはハロゲン原子あるいはスルホネート基

でかつQがハロゲン原子である一般式(I)の化合物を製造することができる。

前記一般式(I)の製造方法において反応は溶媒中で行なうことが好ましく、用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジオキサン、ジエチルエーテル、塩化メチレン、ジクロロエタン、アセトン、メチルエチルケトン、エタノール、アセトニトリル等を挙げることが出来る。本反応は-30°C~130°Cの範囲で行なうことができるが、室温で行なうのが操作の上で好ましい。本反応においては収率を上げるために反応助剤たとえばシクロヘキシルカルボジイミドのような縮合剤、トリエチルアミン、ビリジン等の有機塩基、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等の無機塩基を使用することが出来る。反応助剤は通常1当量~5当量用いられる。反応終了後は反応液を溶媒留去した後水に加えて結晶を得るか、または水を加え有機溶媒で抽出後、必要に応じて酸性水溶液、アルカリ水溶液または水で洗浄後、抽出

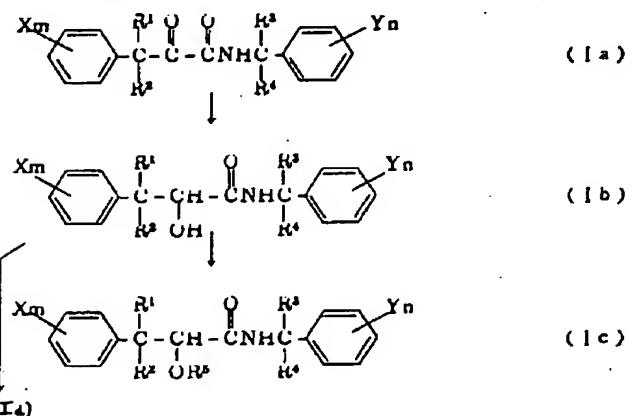
である。]

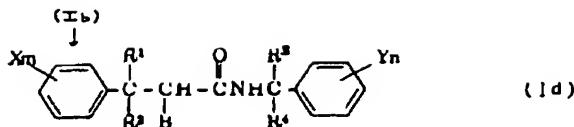
さらにこれらの化合物はジクロロメチルメチルエーテル等の試薬と反応させることにより酸ハライド(一般式(II))においてAがカルボニル基であり、Qがハロゲン原子である化合物へと変換し原料として用いることが出来る。またこのようにして得られた酸ハライドをメタノールあるいはエタノール等と反応させ本製造方法の原料である一般式(I)においてAがカルボニル基であり、Qがアルコキシ基である化合物を製造することができる。

さらに、一般式(I)で示される化合物においてAがカルボニル基でありQがヒドロキシ基あるいはアルコキシ基である化合物を原料として、通常の有機化学反応に用いられる種々の手法を利用してにより、Aが-CH(Z)-で示される原料化合物を容易に製造することができる。さらにこれらの化合物を利用しジクロロメチルメチルエーテルあるいは塩化チオニル等のハログン化剤と反応させることにより、Aが-CH(Z)-

を乾燥、浸抽出等通常の後処理を行い生成物を得る。これを必要に応じて再結晶、カラムクロマトグラフィー等の精製操作によって目的の本発明化合物を得ることができる。

また、本発明化合物(I)においてAが-CH(Z)-(Zはハロゲン原子、ヒドロキシル基又はメトキシ基を示す。)で示される化合物は、下式に示す製造方法によつても得られる。





[式中、X, Y, m, n, R¹, R², R³ および R⁴は前記と同じ意味を有す。R⁵はアルキル基を表し、R⁶はハロゲン原子を表す。]

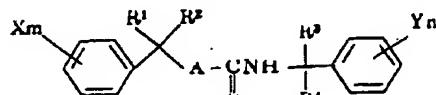
すなわち、一般式(Id)で示される本発明化合物を、通常カルボニル化合物の還元に用いられる試薬、例えば水素化ホウ素ナトリウム等を用いて α 位のカルボニル基を還元することにより、前記一般式(I)においてAが-CH(Z)- (Zはヒドロキシル基である。)である本発明化合物(Id)を製造することが出来る。この反応は溶媒中で実施することが好ましく、メタノールやエタノール等のアルコール性溶媒が好ましい。

さらにこのようにして製造した本発明化合物(Id)は塩基の存在下、メチル化剤と反応させることにより、一般式(Ic)で示される本発明化合物を製造することが出来る。該反応は塩基の存在下に実施することが必要であり、用いる

れるものではない。

表-IにおいてMeはメチル基を、Etはエチル基を、Prはプロピル基を、Buはブチル基を、Penはペンチル基を、Hexはヘキシル基を、Allylはアリル基を、Propylはプロパルギル基を示し、tはイソを、sはセカンダリーを、cはターシャリーを示す。本発明化合物において不齊炭素を有するものはその光学活性体を含むものである。

表-I



Xm	R ¹	R ²	A	R ³	R ⁴	Yn
H	H	Me	CO	H	Me	H
H	H	Me	CO	H	Me	3-Cl
H	H	Me	CO	H	Me	3,4-Cl ₂
H	H	Me	CO	H	Me	4-Cl
H	H	Me	CO	H	Me	2,5,4,5,6-Br ₅
H	H	Me	CHCl	H	Me	3-CF ₃

ことの出来る塩基としては、水素化ナトリウム、水素化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等を例示することが出来る。反応は溶媒中で実施し、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、アセトン、テトラヒドロフラン等の極性溶媒が収率が良い点で好ましい。アルキル化剤としてはヨウ化メチル、臭化メチル、ジメチル硫酸、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピル、ヨウ化イソプロピル、ヨウ化ヘキシル等を用いることが出来る。

また、一般式(Id)で示される本発明化合物は、一般式(Ib)で示される本発明化合物をハロゲン化剤を用いて α 位のヒドロキシ基をハロゲン化することにより製造することができる。ハロゲン化剤としては、トリフェニルホスフィン-四塩化炭素、トリフェニルホスフィン-四臭化炭素等を用いることができる。反応は遠流下に実施することが収率が良い点で好ましい。

次に本発明化合物にあたる化合物の例示を表-Iに表すが、本発明はこれら化合物に限定されない。

Xm	R ¹	R ²	A	R ³	R ⁴	Yn
H	H	Me	CHBr	H	Me	3-Cl
H	H	Me	CO	Me	Me	H
H	H	Me	CO	Me	Me	4-Cl
H	H	Me	CO	Me	Me	3-Cl
H	H	Me	CO	Me	Pr	3-Me
H	H	Me	CO	Me	Me	3-F
H	H	Me	CO	Me	Me	3-CF ₃
H	H	Me	CO	Me	Me	4-i-Pr
H	H	Me	CO	Me	Me	3-OBu
H	H	Me	CO	Me	Et	3-Cl
H	H	Me	CH(OH)	Me	Me	4-Cl
H	H	Me	CHCl	Me	Me	3-Cl
H	H	Me	CHBr	Me	Me	3-Cl
H	H	Me	CHBr	Me	Me	4-OMe
H	H	Et	CO	Me	Me	4-CF ₃
H	H	Et	CO	Me	Me	2-Cl
H	H	Et	CO	Me	Me	3-OEt
H	H	Pr	CO	H	Me	4-Cl
H	H	Pr	CO	Me	Me	4-i-Bu
H	H	i-Pr	CO	Me	Me	H
H	H	i-Pr	CO	Me	Me	3-Cl
H	H	i-Pr	CO	Me	Me	4-Hex
H	H	i-Pr	CO	Et	Me	4-Cl
H	H	i-Pr	CHBr	Me	Me	H
H	H	i-Pr	CH(OMe)	Me	Me	4-Br

Xm	R ¹	R ²	A	R ³	R ⁴	Yn	Xm	R ¹	R ²	A	R ³	R ⁴	Yn
H	H	s-Bu	CO	Me	Me	3-F	H	Me	Me	CO	Me	Me	3-CF ₃
H	H	Allyl	CO	Me	Me	H	H	Me	Me	CO	Me	Me	4-CF ₃
H	H	Allyl	CO	Me	Me	4-Cl	H	Me	Me	CO	Me	Me	3-OMe
H	H	Allyl	CO	H	Me	3-Cl	H	Me	Me	CO	Me	Me	4-OMe
H	Me	Me	CO	H	Me	H	H	Me	Me	CO	Me	Me	4-I
H	Me	Me	CO	H	Me	4-Cl	H	Me	Me	CO	Me	Me	4-OEt
H	Me	Me	CO	H	Et	4-OEt	H	Me	Me	CO	Me	Me	4-t-Bu
H	Me	Me	CHC ₂	H	Me	3,4-Cl ₂	H	Me	Me	CO	Me	Me	3-OBu
H	Me	Me	CHBr	H	Me	3-Cl	H	Me	Me	CO	Me	Me	2,4-F ₂
H	Me	Me	CHOH	H	Me	4-Cl	H	Me	Me	CO	Me	Me	3,4-Cl ₂
H	Me	Me	CO	H	Me	3,5-Cl ₂	H	Me	Me	CO	Me	Me	3,4-Me ₂
H	Me	Me	CO	H	i-Pr	4-Cl	H	Me	Me	CO	Me	Me	2-F, 4-Cl
H	Me	Me	CO	H	Bu	H	H	Me	Me	CO	Me	Me	3,4-F ₂
H	Me	Me	CO	Me	Me	2-Cl	H	Me	Me	CO	Me	Et	3-Cl, 4-OMe
H	Me	Me	CO	Me	Me	3-Cl	H	Me	Me	CO	Me	Et	4-F
H	Me	Me	CO	Me	Me	4-Cl	H	Me	Me	CO	Me	Et	3-Cl
H	Me	Me	CO	Me	Me	2-Me	H	Me	Me	CO	Me	Et	3,4-F ₂
H	Me	Me	CO	Me	Me	3-Me	H	Me	Me	CO	Me	Et	H
H	Me	Me	CO	Me	Me	4-Me	H	Me	Me	CO	Me	Et	3-Cl
H	Me	Me	CO	Me	Me	2-F	H	Me	Me	CO	Me	Et	4-Cl
H	Me	Me	CO	Me	Me	3-F	H	Me	Me	CO	Me	Pr	H
H	Me	Me	CO	Me	Me	4-F	H	Me	Me	CHOH	Me	Me	H
H	Me	Me	CO	Me	Me	3-Br	H	Me	Me	CHOH	Me	Me	3-Cl
H	Me	Me	CO	Me	Me	4-Br	H	Me	Me	CH(OMe)	Me	Me	4-Cl

Xm	R ¹	R ²	A	R ³	R ⁴	Yn
H	Me	Me	CH(OMe)	Me	Me	3-CF ₃
H	Me	Me	CHCl	Me	Me	H
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	H
H	Me	Me	CHCl	Me	Me	3-Cl
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	3-Cl
H	Me	Me	CHCl	Me	Me	4-Cl
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	4-Cl
H	Me	Me	CHCl	Me	Me	4-Cl
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	4-Cl
H	Me	Me	CHCl	Me	Me	3-F
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	3-F
H	Me	Me	CHCl	Me	Me	3-F
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	3-F
H	Me	Me	CHCl	Me	Me	4-F
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	4-F
H	Me	Me	CHCl	Me	Me	3-Br
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	4-Br
H	Me	Me	CHCl	Me	Me	5-CF ₃
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	3-CF ₃
H	Me	Me	CHCl	Me	Me	4-CF ₃
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	4-CF ₃
H	Me	Me	CHCl	Me	Me	4-CF ₃
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	4-CF ₃
H	Me	Me	CHCl	Me	Me	H
H	Me	Me	CHCl	Me	Me	3-Me
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	4-Me
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	3-OMe
H	Me	Me	CHCl	Me	Me	4-OMe
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	4-OMe
H	Me	Me	CHCl	Me	Me	4-Pr
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	4-OHex
H	Me	Me	CHCl	Me	Me	3,4-Cl ₂

Xm	R ¹	R ²	A	R ³	R ⁴	Yn
H	Me	Me	CHBr	Me	Me	3,4-Me ₂
H	Me	Me	CHBr	Me	Et	H
H	Me	Me	CHCl	Me	Et	3-Cl
H	Me	Me	CHCl	Me	Et	4-Cl
H	Me	Me	CHCl	Me	Et	4-Br
H	Me	Me	CHBr	Me	Et	3-Cl
H	Me	Me	CHBr	Me	Et	4-Cl
H	Me	Me	CHCl	Me	Et	H
H	Me	Me	CHBr	H	Me	4-Cl
H	Me	Et	CO	H	Me	H
H	Me	Et	CO	H	Me	4-F
H	Me	Et	CO	Me	Me	H
H	Me	Et	CO	Me	Me	3-Cl
H	Me	Et	CO	Me	Me	4-F
H	Me	Et	CO	Me	Me	4-Cl
H	Me	Et	CO	Me	Me	3-Br
H	Me	Et	CO	Me	Me	3-CF ₃
H	Me	Et	CO	Me	Me	4-Cl
H	Me	Et	CO	Me	Me	4-OEt
H	Me	Et	CO	Me	Me	4-OPen
H	Me	Et	CO	Me	Me	4-Tex
H	Me	Et	CO	Me	Et	H
H	Me	Et	CO	Me	Et	3-Cl
H	Me	Et	CO	Me	Et	4-Cl

Xm	R ¹	R ²	A	R ³	R ⁴	Yn
H	Me	Et	CO	Me	Et	4-Br
H	Me	Et	CO	Me	Et	3-CF ₃
H	Me	Et	CHOH	H	Me	4-Cl
H	Me	Et	CHOH	Me	Me	4-Cl
H	Me	Et	CH(OMe)	Me	Me	5-Cl
H	Me	Et	CHCl	Me	Me	3-Cl
H	Me	Et	CHCl	Me	Me	4-Cl
H	Me	Et	CHBr	H	Me	4-F
H	Me	Et	CHBr	Me	Me	H
H	Me	Et	CHBr	Me	Me	3-Cl
H	Me	Et	CHBr	Me	Me	5-Cl
H	Me	Et	CHBr	H	Me	4-Cl
H	Me	Et	CHBr	Me	Me	H
H	Me	Et	CHBr	Et	Et	5-Cl
H	Me	Et	CHBr	Et	Et	4-Cl
H	Me	Et	CHCl	Me	Et	H
H	Me	Et	CHCl	Me	Et	5-Cl
H	Me	Et	CHCl	Me	Et	4-Cl
H	Me	Et	CHCl	Me	Et	H
H	Me	Allyl	CO	H	Et	4-Me
H	Me	Allyl	CO	Me	Me	5-F
H	Me	Allyl	CO	Me	Me	3-Cl
H	Me	Allyl	CO	Me	Me	4-Cl
H	Me	Allyl	CO	Et	4-Cl	H
H	Me	Allyl	CO	Me	Et	H
H	Me	Allyl	CO	Me	Et	3-Cl
H	Me	Allyl	CO	Me	Et	4-Cl
H	Me	Allyl	CO	Et	4-Cl	H
H	Me	Allyl	CO	Me	Et	H
H	Me	Allyl	CHCl	Me	Me	3-Cl

Xm	R ¹	R ²	A	R ³	R ⁴	Yn
H	Me	Allyl	CHBr	Me	Me	5-Cl
H	Me	Allyl	CHCl	Me	Me	H
H	Me	Allyl	CHBr	Me	Me	H
H	Et	Allyl	CO	Me	Me	H
H	Et	Allyl	CO	Me	Me	4-Cl
H	Me	Prop	CO	H	Me	4-Cl
H	Me	Prop	CO	Me	Me	H
H	Me	Prop	CO	Me	Me	3-Cl
H	Me	Prop	CO	Me	Me	4-Cl
H	Allyl	Allyl	CO	H	Me	4-Br
H	Allyl	Allyl	CO	Me	Me	H
H	Allyl	Allyl	CO	Me	Me	3-Cl
H	Allyl	Allyl	CO	Me	Me	4-CP ₃
H	Allyl	Allyl	CO	Me	Me	4-OMe
H	Allyl	Allyl	CO	Me	Me	4-Pen
H	Allyl	Allyl	CO	Me	Me	4-Cl
H	Allyl	Allyl	CO	Me	Me	3-CP ₃
H	Allyl	Allyl	CO	Me	Me	3-F
H	Prop	Prop	CO	H	Me	4-Cl
H	Prop	Prop	CO	Me	Me	H
H	Prop	Prop	CO	Me	Me	4-Cl
H	Prop	Prop	CO	Me	Me	3-Cl
H	Prop	Prop	CO	Et	4-Cl	H
H	-(CH ₂) ₂ -	CO	Me	Me	Me	H
H	-(CH ₂) ₂ -	CO	Me	Me	Me	3-Cl

Xm	R ¹	R ²	A	R ³	R ⁴	Yn
H	-(CH ₂) ₂ -	CO	Me	Me	3,5-Cl ₂	
H	-(CH ₂) ₄ -	CO	Me	Me	H	
H	-(CH ₂) ₄ -	CO	Me	Me	3-Cl	
H	-(CH ₂) ₄ -	CO	Me	Me	4-Cl	
H	-(CH ₂) ₄ -	CH(OH)	Me	Me	4-Cl	
H	-(CH ₂) ₄ -	CH(OMe)	Me	Me	3-Me	
H	-(CH ₂) ₆ -	CHBr	Me	Me	H	
H	-(CH ₂) ₆ -	CHCl	Me	Me	H	
H	-(CH ₂) ₆ -	CHBr	Me	Me	3-Cl	
H	-(CH ₂) ₈ -	CO	Me	Me	H	
H	-(CH ₂) ₈ -	CO	Me	Me	4-Cl	
H	-(CH ₂) ₈ -	CO	Me	Et	H	
H	=CH ₂	CO	H	Me	4-Cl	
H	=CH ₂	CO	Me	Me	H	
H	=CH ₂	CO	Me	Me	3-F	
H	=CH ₂	CO	Me	Me	4-Cl	
2-Cl	H	Me	CO	H	Me	4-Cl
2-Cl	H	Me	CO	Me	H	
2-Cl	H	Me	CO	Me	4-Cl	
2-Cl	H	Me	CH(OH)	Me	H	
2-Cl	H	Me	CH(OH)	Me	4-Cl	
2-Cl	H	Me	CH(OMe)	Me	H	
2-Cl	H	Me	CH(OMe)	Me	4-Cl	
2-Cl	H	Me	CHCl	Me	H	
2-Cl	H	Me	CO	Me	3-F	
2-Cl	H	Me	CO	Me	5-Cl	
2-Cl	H	Et	CO	Me	4-OMe	
2-Cl	H	Et	CO	Me	4-Cl	
2-Cl	H	Me	CO	Me	H	
2-Cl	H	Me	CO	Me	4-Cl	
2-Cl	H	Me	CO	Me	H	
2-Cl	H	Me	CO	Me	4-Cl	
2-Cl	H	Me	CO	Me	H	
2-Cl	H	Me	CO	Me	4-F	
2-Cl	H	Me	CO	Me	3-Me	

Xm	R ¹	R ²	A	R ³	R ⁴	Yn
2-Cl	H	Et	CO	Me	Me	3-Cl
2-Cl	H	Et	CHBr	Me	Me	H
2-Cl	H	i-Pr	CO	Me	Me	4-Cl
2-Cl	H	i-Pr	CHBr	Me	Me	3-Cl
2-Cl	H	Pr	CO	Me	Me	H
3-Cl	H	Me	CO	Me	Me	3-CP ₃
3-Cl	Me	Me	CO	H	Me	4-i-Pr
3-Cl	Me	Me	CO	Me	Me	5-Cl
3-Cl	Me	Me	CO	Me	Me	4-Cl
4-Cl	H	Me	CO	H	Me	4-Cl
4-Cl	H	Et	CO	H	Me	4-Cl
4-Cl	Me	Me	CO	Me	Me	H
4-Cl	Me	Me	CO	Me	Me	4-Cl
4-Cl	Me	Me	CH(OH)	Me	Me	4-Cl
4-Cl	Me	Me	CH(OMe)	Me	Me	4-Cl
4-Cl	Me	Me	CHCl	Me	H	
4-Cl	Me	Et	CO	Me	Me	3-F
2-F	H	Me	CO	Me	Me	5-Cl
2-F	H	Et	CO	Me	Me	4-OMe
3-F	Me	Me	CO	Me	Me	H
3-F	Me	Me	CO	Me	Me	4-Cl
4-F	H	Me	CO	H	Me	4-Cl
4-F	H	Me	CO	Me	Me	4-F
4-F	H	Allyl	CO	H	Me	4-F

Xm	R ¹	R ²	A	R ³	R ⁴	Yn
4-Br	Me	Me	CO	Me	Me	H
2-Me	H	Me	CO	Me	Me	H
2-Me	H	Me	CO	Me	Me	3-Cl
2-Me	H	Me	CO	Me	Me	4-Cl
2-Me	H	Et	CO	Me	Me	H
2-Me	H	Et	CO	Me	Me	3-Cl
2-Me	H	Et	CO	Me	Et	H
2-Me	H	Et	CO	Me	Me	3-Pr
2-Me	H	i-Pr	CO	Me	Me	3-Cl
2-Me	H	i-Pr	CO	Me	Me	3-F
3-Me	Me	Me	CO	Me	Me	4-Cl
3-Me	Me	Me	CO	Me	Me	4-OMe
4-Me	H	Me	CO	H	Me	4-Cl
4-Me	H	Pr	CO	Me	Me	H
4-Me	Me	Me	CO	Me	Me	4-Cl
4-Me	Me	Me	CO	Me	Me	5-Cl
2-CF ₃	H	Me	CO	H	Me	4-Cl
2-CF ₃	H	Me	CO	Me	Me	H
2-CF ₃	H	Me	CO	Me	Me	5-Cl
2-CF ₃	H	Me	CO	Me	Me	4-Cl
2-CF ₃	H	Me	CO	Me	Et	H
2-CF ₃	H	Me	CO	Me	Et	4-Cl

Xm	R ¹	R ²	A	R ³	R ⁴	Yn
2-CF ₃	H	Et	CO	Me	Me	H
2-CF ₃	H	i-Pr	CO	Me	Me	3-Cl
2-CF ₃	H	Me	CHCl	Me	Me	H
2-CF ₃	H	Me	CHBr	Me	Me	3-Cl
2-CF ₃	H	Me	CHBr	Me	Me	H
2-CF ₃	H	Me	CHBr	Me	Et	4-Cl
3-CF ₃	H	Me	CO	Me	Me	3-Cl
3-CF ₃	Me	Me	Me	Me	Me	H
3-CF ₃	Me	Me	Me	H	Me	4-Cl
3-CF ₃	Me	Et	Me	Me	Me	3-Cl
4-CF ₃	Me	Me	Me	Me	Me	3-F
4-CF ₃	Me	Me	Me	Me	Me	4-Cl
4-CF ₃	Me	Me	Me	Me	Me	4-OMe
2-NO ₂	H	Me	Me	Me	Me	H
2-NO ₂	H	Me	Me	Me	Me	3-Cl
2-NO ₂	H	Et	Me	Me	Me	4-Cl
4-NO ₂	H	Me	Me	Me	Me	4-F
4-NO ₂	Me	Me	Me	Me	Me	4-Br
4-NO ₂	Me	Me	Me	Me	Et	4-OPr
4-Ome	H	Me	CO	Me	Me	4-Cl
4-Ome	Pr	CO	H	Me	Me	4-Cl
4-Ome	Me	Me	CO	Me	Me	H
4-Ome	Me	Me	CO	Me	Me	3-Cl
4-Et	Me	Me	CO	Me	Me	4-Br
4-Et	Me	Me	CO	Et	H	
4-i-Pr	Me	CO	Me	Et	4-Cl	

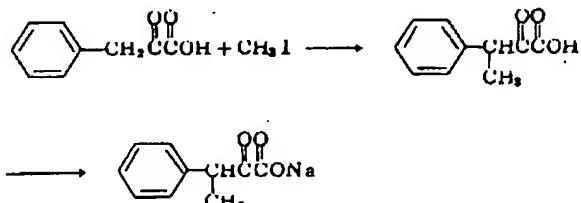
Xm	R ¹	R ²	A	R ³	R ⁴	Yn
4-i-Pr	Me	Me	CO	Me	Me	H
4-Bu	H	Et	CH(OH)	Me	Me	3-Cl
4-Bu	Me	Me	CO	Me	Me	H
4-i-Bu	Me	Me	CO	H	Bu	H
4-i-Bu	Me	Me	CO	Me	Me	3-Cl
1-Bu	H	Me	CO	Me	Me	3-Me
1-Bu	H	i-Pr	CO	Me	Me	4-Bu
1-Bu	Me	Me	CO	H	Me	4-Cl
1-Bu	Me	Me	CO	Me	Me	H
2,4-Cl ₂	H	Me	CO	Me	Me	3-Cl
2,4-Cl ₂	H	Et	CO	Me	Me	3-Cl
3,4-Cl ₂	Me	Me	CO	H	Me	H
3,4-Cl ₂	Me	Me	CO	H	Me	4-Cl
3,4-Cl ₂	Me	Me	CO	Me	Me	4-Cl
3,4-Cl ₂	Me	Me	CO	Me	Me	H
3,4-Cl ₂	Me	Me	CO	Me	Me	4-Me
3,4-Cl ₂	-	-(CH ₂) ₆ -	CO	Me	Me	3-F
2,5-Cl ₂	H	Me	CO	Me	Me	H
2,4-Me ₂	H	Me	CO	Me	Me	H
3,4-Me ₂	H	Me	CO	Me	Me	3-Cl
3,4-Me ₂	Me	Me	CO	Me	Me	3-Cl
4-CO ₂ Me	Me	Me	CO	Me	Me	H
4-CO ₂ Me	Me	Me	CO	Me	Me	4-Cl
4-Me	Me	Me	CH(OMe)	Me	Me	H
4-Me	Me	Me	CH(OH)	Me	Me	3-Cl

Xm	R ¹	R ²	A	R ³	R ⁴	Yn
4-Me	Me	Me	CHCl	Me	Me	H
4-Me	Me	Me	CHBr	Me	Me	3-Cl
4-Cl	=CH ₂	CO	H	Me	Me	4-Cl
4-Cl	=CH ₂	CO	Me	Me	Me	3-Cl
4-Cl	Me	Allyl	CO	H	Me	4-OMe
4-Cl	Et	Allyl	CO	Me	Me	3-Br

[実施例]

以下に、本発明化合物の合成例を参考例及び実施例として具体的に述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

参考例 1



フェニルビルピン酸 (1.64 g, 10.0 mmol) を
1 N 水酸化ナトリウム水溶液 (20 mL, 20 mmol)
およびメタノール (40 mL) を加え溶解させた。

次いでヨウ化メチル(2.0 ml)を加え室温で10時間攪拌した。反応混合液に1N塩酸を加えエーテル(150 ml)で抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後エーテルを減圧下に濃縮し淡黄白色固体を得た。このものに5N水酸化ナトリウム水溶液(3 ml)を加え減圧下に濃縮した。得られた半固体混合物にエーテルを加え析出した2-オキソ-3-フェニルブタン酸ナトリウム塩の白色固体(1.62 g, 収率81%)を濾過により単離した。

融点: 262~268°C。

¹H-NMRスペクトル(DMSO-d₆, TMS, ppm): δ 1.39(3H, d, J=7.2Hz), 4.33(1H, q, J=7.2Hz), 7.25(5H, s)

IRスペクトル(KBr, cm⁻¹): 1720, 1263

元素分析値(計算値, C₁₀H₁₂O₃Na, %):

C, 59.71(60.0); H, 4.50(4.02)

参考例 2

エーテルを加え析出した白色固体を濾過により単離することにより、2-オキソ-3-メチル-3-(p-クロロフェニル)ブタン酸のナトリウム塩(1.48 g, 5.97 mmol)を収率43%で得た。

融点: 260~267°C

¹H-NMRスペクトル(CDCl₃-DMSO-d₆, ppm): δ 1.53(6H, s), 7.25(4H, s)

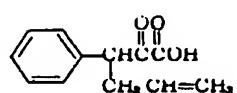
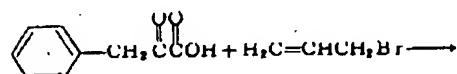
IRスペクトル(KBr, cm⁻¹): 1710, 1655

元素分析値(計算値 C₁₁H₁₄Cl₂O₃Na·1/2H₂O, %):

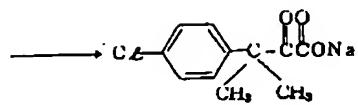
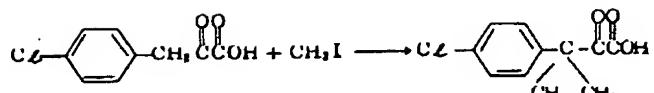
C, 51.59(51.28);

H, 3.89(4.30)

参考例 3



フェニルビルビン酸(1.64 g, 10 mmol)と1N



p-クロロフェニルビルビン酸(27.5 g, 13.8 mmol)と3N水酸化ナトリウム水溶液

(13.8 ml)及びテトラヒドロフラン(30 ml)を加え完全に均一の溶液になるまで攪拌した。次にヨウ化メチル(2.5 ml, 3.45 mmol)した。次にヨウ化メチル(2.5 ml, 3.45 mmol)を加え室温で18時間反応させた。反応混合物に1N塩酸を加え酸性としエーテルで抽出し硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後溶媒を留去した後、得られた油状物のNMRスペクトルより目的とする2-オキソ-3-メチル-3-(p-クロロフェニル)ブタン酸が生成していることを確認した。次にこのものに1N水酸化ナトリウム水溶液(13 ml)を加え減圧下に濃縮した。エ

水酸化ナトリウム水溶液(20 ml, 2.0 mmol)を加え溶解させた。次いでアリルブロミド(1.21 g, 10 mmol)を加え室温で15時間攪拌した。反応混合液に1N塩酸を加え酢酸エチル(10 ml×3回)で抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後エーテルを減圧下に留去し淡黄色固体を得た。NMRスペクトルよりこのものはほぼ純品の2-オキソ-3-フェニル-5-ヘキセン酸(1.94 g, 収率95%)であることを確認した。

融点: 59~66°C

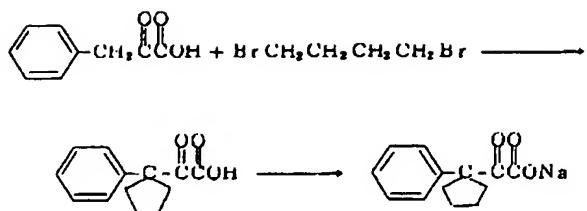
¹H-NMRスペクトル(CDCl₃, ppm): δ 2.48(1H, m), 2.78(1H, m) 4.51(1H, t, J=6.9Hz), 4.94(1H, tdd, J=2.1, 1.2, and 1.6Hz), 4.99(1H, tdd, J=1.6, 1.2, and 9.6Hz), 5.68(1H, ddt, J=1.6, 9.6, and 6.6Hz), 7.25(5H, s)

IRスペクトル(KBr, cm⁻¹): 1730, 1705, 1240

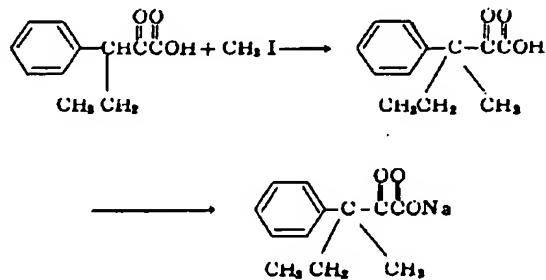
元素分析値(計算値, C₁₂H₁₂O₃, %):

: C, 70.69 (70.58); H, 5.86 (5.92)

参考例 4



フェニルビルビン酸 (0.829, 5.0 mmol) を 3 N 水酸化ナトリウム水溶液 (5 mL) 及びテトラヒドロフラン (10 mL) を加え完全に均一の溶液になるまで攪拌した。次いでトリエチルアンモニウムクロリド (50 mg)、ヨウ化カリウム (5.0 mg) 及び 1,4-ジブロモブタン (0.7 mL, 6.04 mmol) を加え室温で 24 時間反応させた。反応混合物に 1 N 塩酸を加え酸性としエーテルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後溶媒を留去した後、得られた油状物の NMR スペクトルより目的とする 1-カルボキシカルボニル-1-フェニルシクロヘンタンの生



2-オキソ-3-フェニルベンタン酸のナトリウム塩 (0.309, 1.39 mmol) を 3 N 水酸化ナトリウム水溶液 (0.84 mL) 及びテトラヒドロフラン (3.0 mL) を加え完全に均一の溶液になるまでかく拌した。次いでヨウ化メチル (0.23 mL, 2.8 mmol) 及びトリエチルベンジルアンモニウムクロリド (3.6 mg, 0.16 mmol) を加え室温で 7 時間反応させた。反応混合物に 1 N 塩酸を加え酸性としエーテルで抽出し硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後溶媒を留去し、得られた油状物の NMR スペクトルより目的とする 2-オキソ-3-メチル-3-フェニルベンタン酸が

成を確認した。このものをジアゾメタンを用いてメチルエステルとしシリカゲルカラム (酢酸エチル: ヘキサン = 1 : 20) を用い分離精製した (0.74 g, 収率 58%)。メチルエステルの NMR スペクトルを以下に示す。

¹H-NMR スペクトル (CDCl_3 -DMSO d_6 , ppm)
: δ 1.5~2.00 (4H, m), 1.83~2.53 (2H, m), 2.27~2.67 (2H, m), 3.55 (3H, s), 7.23 (5H, s)

さらにこのものは水酸化ナトリウムを用い、そのナトリウム塩として純粹に単離した。

融点: 174~180°C

¹H スペクトル (KBr, cm^{-1}): 1690, 1650, 1390

元素分析値 (計算値, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Na} \cdot 5/4\text{H}_2\text{O}$, %)
C, 61.06 (61.53);
H, 5.74 (5.76)

参考例 5

6.2 g の収率で生成していることを確認した。次にこのものに 1 N 水酸化ナトリウム水溶液 (1.2 mL) を加え減圧下に濃縮した。エーテルを加え析出した白色固体を濾過 KC より単離することにより、2-オキソ-3-メチル-3-フェニルベンタン酸のナトリウム塩 (0.159, 0.63 mmol) を収率 4.6% で得た。

融点: 251~256°C

¹H-NMR スペクトル (CDCl_3 -DMSO d_6 , ppm)
: δ 0.51 (3H, t, $J = 7.5\text{Hz}$), 1.78 (3H, s), 2.62 (2H, q, $J = 7.5\text{Hz}$), 6.88 (5H, br s)

¹H スペクトル (KBr, cm^{-1}): 1708, 1640, 1390

実施例 1

N-(α , α -ジメチルベンジル)-3-メチル-2-オキソ-3-フェニルブタン酸アミド (本発明化合物 A-2-2) の合成

3-メチル-2-オキソ-3-フェニルブタン酸 5.9 (2.6 ミリモル), ジクロロメチルメ

テルエーテル 4.5 ml をベンゼン 50 ml に溶かし、65~68°C にて 2 時間加熱攪拌した。反応後減圧下に低沸点物を留去し残った液体に脱水エーテル 10 ml を加えた。この溶液をあらかじめ調製しておいた a, α-ジメチルベンジルアミン 3.5 g (2.6 ミリモル)、トリエチルアミン 5.2 g エーテル 30 ml の混合溶液の中に氷冷下ゆっくり加えた。3 時間攪拌した後、希塩酸中に注ぎエーテルで抽出した。希水酸化ナトリウム水溶液及び水で洗浄しエーテル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し得られた結晶をローハキサンで洗浄し目的化合物 4 g を白色結晶として得た。

融点 69~70°C

¹H-NMR (CDCl₃, ppm) δ: 1.59 (6H, s), 1.63 (6H, s), 7.07 (1H, brs), 7.19 (5H, s), 7.27 (5H, s)

実施例 2

N - (a, α-ジメチルベンジル) - 3 - (2 - クロロフェニル) - 2 - オキソブタン酸アミド (本発明化合物 A 2)

実施例 3

N - (a, α-ジメチルベンジル) - 4 - メチル - 2 - オキソ - 3 - フェニルベンタノン酸アミド (本発明化合物 A 3)

4 - メチル - 2 - オキソ - 3 - フェニルベンタノン酸 2.0 g (1.0 ミリモル)、ジクロロメチルメチルエーテル 2 g をベンゼン 20 ml に溶かし、65~68°C にて 2 時間攪拌した。反応後、減圧下に低沸点物を留去し脱水エーテル 5 ml を加えた。この溶液をあらかじめ調製しておいた a, α-ジメチルベンジルアミン 1.3 g (1.0 ミリモル)、トリエチルアミン 2.0 g、エーテル 20 ml の混合物の中に氷冷下ゆっくり加えた。3 時間攪拌後、実施例 2 と同様に処理し、得られた液体をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル: ローハキサン / 酢酸エチル = 7/1) で精製し目的化合物 1.5 g を得た。無色粘稠液体

¹H-NMR (CDCl₃, ppm) δ: 0.72 (3H, d, J=7.0 Hz), 0.97 (3H, d, J=7.0 Hz), 1.61 (3H, s), 1.66 (3H, s), 2.24 ~

D (本発明化合物 A 2)

3 - (2 - クロロフェニル) - 2 - オキソブタン酸 6.0 g (2.8 ミリモル)、ジクロロメチルメチルエーテル 5.7 g をベンゼン 50 ml に溶かし、65~68°C にて 2 時間攪拌した。反応後減圧下に低沸点物を留去し脱水エーテル 10 ml を加えた。この溶液をあらかじめ調製しておいた a, α-ジメチルベンジルアミン 3.8 g (2.8 ミリモル)、トリエチルアミン 3.5 g、エーテル 30 ml の混合物の中に氷冷下ゆっくり加えた。3 時間攪拌後水に注ぎエーテルで抽出し、5% 塩酸水溶液、5% 水酸化ナトリウム水溶液、及び水で洗浄し無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を留去し得られた結晶をローハキサンで洗浄し目的化合物 6.1 g を得た。

融点 69~71°C

¹H-NMR (CDCl₃, ppm) δ: 1.42 (3H, d, J=7.5 Hz), 1.64 (3H, s), 1.68 (3H, s), 5.13 (1H, q, J=7.5 Hz), 4.82~7.61 (10H, m)

2.63 (1H, m), 4.52 (1H, d, J=10.8 Hz), 7.18 (1H, brs), 7.23 (5H, s), 7.31 (5H, s)

実施例 4

N - (4 - クロロ - a - メチルベンジル) - 3 - メチル - 2 - オキソ - 3 - (3 - トリフルオロメチルフェニル)ブタン酸アミド (本発明化合物 A 5)

3 - メチル - 2 - オキソ - 3 - (3 - トリフルオロメチルフェニル)ブタン酸 1.0 g (3.8 ミリモル)、ジクロロメチルメチルエーテル 0.7 g をベンゼン 15 ml に溶かし、65~68°C にて 2 時間攪拌した。反応後、減圧下に低沸点物を留去し脱水エーテル 5 ml を加えた。この溶液をあらかじめ調製しておいた 4 - クロロ - a - メチルベンジルアミン 0.6 g (3.8 ミリモル)、トリエチルアミン 0.8 g、エーテル 20 ml の混合物の中に氷冷下ゆっくり加えた。3 時間攪拌後、実施例 2 と同様に処理し目的化合物 1.1 g を白色結晶として得た。

融点 79~82°C

¹H-NMR(CDCl₃, ppm) δ: 1.58(5H, d, J=7.2Hz), 1.67(6H, s), 4.82(1H, q, J=7.2Hz, J=7.2Hz), 7.08(2H, d, J=9.0Hz), 7.25(2H, d, J=9.0Hz), 7.05~7.51(1H, brs), 7.46(4H, s)

実施例 5

N-(3-フルオロ-α, α-ジメチルベンジル)-3-メチル-2-オキソ-5-フェニルブタン酸アミド(本発明化合物No.56)の合成
3-メチル-2-オキソ-3-フェニルブタン酸1.0g(5.2ミリモル)、ジクロロメチルメチルエーテル1.0gをベンゼン10mLに溶かし、65~68°Cで2時間攪拌した。反応後、減圧下に低沸点物を除去し脱水エーテル6mLを加えた。この溶液をあらかじめ調製しておいた3-フルオロ-α, α-ジメチルベンジルアミン0.8g(5.2ミリモル)、トリエチルアミン1.1g、エーテル30mLの混合物の中に氷冷下ゆっくり加えた。3時間攪拌後実施例2と同様

J=7.5Hz), 1.51(6H, s), 3.83(1H, q, d, J=7.5Hz, J=5.0Hz), 4.19(1H, dd, J=5.0Hz, J=5.0Hz), 5.01(1H, d, J=5.0Hz), 6.83(1H, brs), 7.05~7.72(9H, m)

実施例 7

N-(α, α-ジメチルベンジル)-3-(2-クロロフェニル)-2-メトキシブタン酸アミド(本発明化合物No.17)の合成

実施例6で合成したN-(α, α-ジメチルベンジル)-3-(2-クロロフェニル)-2-ヒドロキシブタン酸アミド0.8g(2.4ミリモル)を脱水N,N-ジメチルホルムアミド20mLに溶かし氷冷下に6.0g水素化ナトリウム0.1gを加え10分間攪拌した。さらに、この溶液にヨウ化メチル0.4gを加え室温で一晩攪拌した。水中に注いだ後エーテルで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶液を除去し得られた結晶をロ-ヘキサンで洗浄して目的化合物0.3gを白色結晶として得た。

融点 158~160°C

に処理し目的化合物1.1gを白色結晶として得た。

融点 88~92°C

¹H-NMR(CDCl₃, ppm) δ: 1.57(6H, s), 1.63(6H, s), 6.73~7.43(10H, m)

実施例 6

N-(α, α-ジメチルベンジル)-3-(2-クロロフェニル)-2-ヒドロキシブタン酸アミド(本発明化合物No.11)の合成

実施例2で合成したN-(α, α-ジメチルベンジル)-3-(2-クロロフェニル)-2-オキソブタン酸アミド5.9g(18ミリモル)をメタノール80mLに溶かし氷冷下、水素化水素ナトリウム0.8gをゆっくり加えた。その後、10°C~20°Cで1晩攪拌し、酢酸5mLを加え水に注いだ。析出した結晶をろ過し、水洗し、ロ-ヘキサンで洗浄して目的化合物5.3gを白色結晶として得た。

融点 154~155°C

¹H-NMR(CDCl₃, ppm) δ: 1.52(3H, d,

¹H-NMR(CDCl₃, ppm) δ: 1.80(3H, d, J=7.0Hz), 1.54(3H, s), 1.60(3H, s), 3.40(3H, s), 3.65~5.97(2H, m), 6.40(1H, brs), 7.05~7.48(9H, m)

実施例 8

N-(α, α-ジメチルベンジル)-2-クロロフェニル)ブタン酸アミド(本発明化合物No.15)の合成

実施例6で合成したN-(α, α-ジメチルベンジル)-3-(2-クロロフェニル)-2-ヒドロキシブタン酸アミド1.5g(4.5ミリモル)、トリフェニルホスフィン1.6gに四塩化炭素20mLを加え一晩還流攪拌した。反応後、水にあけエーテルで抽出し、溶液を除去して得られた結晶をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル: ロ-ヘキサン/酢酸エチル=4/1)で精製して目的化合物0.4gを白色結晶として得た。

融点 141~146°C

¹H-NMR(CDCl₃, ppm) δ: 1.52(3H, d, J=

7.0 Hz), 1.70 (6H, s), 4.24 (1H, q d, J = 7.0 Hz, J = 4.2 Hz), 4.60 (1H, d, J = 4.2 Hz), 6.88 (1H, brs), 7.10~7.45 (9H, m)

実施例 1 から実施例 8 に準じて合成した化合物を前記実施例で合成した化合物も含めて表 - I に示す。

化合物 No. 1 ~ 9, 20 ~ 26, 28 ~ 74 は実施例 1 ~ 5 に例示した方法に準じて合成した化合物の例示である。化合物 No. 10 ~ 13 及び 27 は実施例 6 に例示した方法に準じて合成した化合物の例示である。化合物 No. 16 ~ 19 は実施例 7 に例示した方法に準じて合成した化合物の例示である。化合物 No. 14, 15 は実施例 8 に例示した方法に準じて合成した化合物の例示である。

ただし表 - II において Me はメチル基を、 Et はエチル基を、 Pr はプロピル基を、 Bu はブチル基を示し、 i はイソを、 t はターチャリーを示し、 Allyl はアリル基を示す。

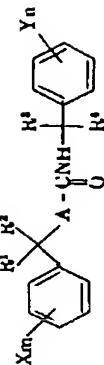


表 - I

<i>α</i>	Xm	R ¹	R ²	A	R ³	R ⁴	Yn	融点(℃)
12	2-C ₂ L	H	Me	CH(OH)	Me	Me	4-C ₂ L	141~143
13	H	Me	Me	CH(OH)	Me	Me	H	81~83
14	2-C ₂ L	H	Me	CHC ₂ L	Me	Me	4-C ₂ L	149~150
15	2-C ₂ L	H	Me	CHC ₂ L	Me	Me	H	141~146
16	H	Me	Me	CHC(OH)Me	Me	Me	H	77~79
17	2-C ₂ L	H	Me	CHC(OH)Me	Me	Me	H	158~160
18	2-C ₂ L	H	Me	CHC(OH)Me	Me	Me	4-C ₂ L	114~115
19	4-C ₂ L	Me	Me	CHC(OH)Me	Me	Me	4-C ₂ L	75~75
20	H	H	Me	CO	Me	Me	H	72~75
21	H	H	Me	CO	Me	Me	4-C ₂ L	72~76
22	H	H	Me	CO	Me	Me	H	69~70
23	2-C ₂ L	H	Me	CO	Me	Me	H	69~71
24	H	H	Me	CO	H	Me	4-C ₂ L	81~83
25	H	H	Me	CO	H	Me	4-C ₂ L	112~118
26	4-C ₂ L	H	Me	CO	H	Me	4-C ₂ L	102~104
27	H	Me	Me	CH(OH)	H	Me	4-C ₂ L	102~104
28	H	-	-(CH ₂) ₆ -	CO	Me	Me	H	61~62

表 - I

<i>α</i>	Xm	R ¹	R ²	A	R ³	R ⁴	Yn	融点(℃)
29	H	-	-(CH ₂) ₆ -	CO	Me	Me	4-C ₂ L	120~121
30	H	H	i-Pr	CO	Me	Me	H	粘ちり状液体
31	H	H	Me	CO	H	Me	H	146~148
32	4-C ₂ L	Me	Me	CO	H	Me	4-C ₂ L	80~83
33	4-C ₂ L	Me	Me	CO	H	Me	3-CF ₃	5.9~4.3
34	H	H	Me	CO	Me	Me	3-CF ₃	8.9~9.1
35	H	Me	Me	CO	Me	4-F	9.7~9.9	
36	H	Me	Me	CO	Me	3-F	8.8~9.2	
37	H	Me	Me	CO	Me	4-Br	9.6~9.7	
38	H	Me	Me	CO	Me	3-CF ₃	11.4~11.5	
39	H	Allyl	Me	CO	Me	2-C ₂ L	10.2~10.3	
40	H	Allyl	Me	CO	Me	4-CH ₃	6.5~6.4	
41	H	Me	Me	CO	Et	H	8.5~8.6	
42	H	Me	Me	CO	Et	4-C ₂ L	7.5~7.4	
43	H	H	Allyl	CO	Me	Me	粘ちり状液体	9~4-Me
44	H	H	Allyl	CO	Me	4-C ₂ L	9.2~9.4	CO
45	2-Me	H	Me	CO	Me	4-C ₂ L	10.8~11.1	Me
							1.1~2-C ₂ L	H
								1.5~1.5

<i>K</i>	<i>Xm</i>	<i>R¹</i>	<i>R²</i>	<i>A</i>	<i>R³</i>	<i>H⁴</i>	<i>Y_n</i>	融点 (°C)
4.6	2-Me	H	Me	CO	Me	Me	3-C ₂	94~96
4.7	2-Me	H	Me	CO	Me	Me	4-C ₂	93~95
4.8	2-Me	H	Et	CO	Me	Me	3-C ₂	73~76
4.9	2-Me	H	Et	CO	Et	H	4-C ₂	47~49
5.0	2-Me	H	Et	CO	Me	Me	H	84~86
5.1	H	H	i-Pr	CO	Me	Et	4-C ₂	93~94
5.2	H	H	i-Pr	CO	Me	Me	3-C ₂	93~94
5.3	3-CF ₃	Me	Me	CO	H	Me	4-C ₂	79~82
5.4	3-CF ₃	Me	Me	CO	Me	Me	H	71~74
5.5	4-t-Bu	Me	Me	CO	Me	Me	H	96~98
5.6	4-t-Bu	Me	Me	CO	H	Me	4-C ₂	82~85
5.7	3,4-C ₂ A ₂	Me	Me	CO	Me	Me	4-Me	118~119
5.8	3,4-C ₂ A ₂	Me	Me	CO	Me	Me	H	146~147
5.9	3,4-C ₂ A ₂	Me	Me	CO	H	Me	H	60~63
6.0	3,4-C ₂ A ₂	Me	Me	CO	Me	Me	4-C ₂	138~140
6.1	3,4-C ₂ A ₂	Me	Me	CO	H	Me	4-C ₂	120~122
6.2	H	H	Me	CO	Me	Me	3-F	88~90

本発明化合物を除草剤として施用するにあたっては、一般には適当な粗体、例えばクレー、タルク、ベントナイト、珪藻土、ホワイトカーボン等の固体粗体あるいは水、アルコール類(イソブロバノール、ブタノール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール等)、芳香族炭化水素類(トルエン、キシレン等)、エーテル類(アニソール等)、ケトン類(シクロヘキサン、イソホロン等)、エステル類(酢酸ブチル等)、酰アミド類(*N*-メチルピロリドン等)またはハロゲン化炭化水素類(クロルベンゼン等)などの液体粗体と混用して適用することができます。所望により界面活性剤、乳化剤、分散剤、浸透剤、農薬剤、増粘剤、凍結防止剤、固結防止剤、安定剤などを添加し、液剤、乳剤、水和剤、フロアブル剤、粉剤、粒剤等任意の剤型にて実用に供することができる。

また、本発明化合物は必要に応じて製剤または散布時に他の除草剤、各種殺虫剤、殺菌剤、植物生長調節剤、共力剤、解毒剤などと混合施

<i>K</i>	<i>Xm</i>	<i>R¹</i>	<i>R²</i>	<i>A</i>	<i>R³</i>	<i>H⁴</i>	<i>Y_n</i>	融点 (°C)
6.3	H	H	Me	CO	Me	Me	3-CF ₃	111~114
6.4	2-Me	H	i-Pr	CO	Me	Me	3-C ₂	69~71
6.5	2-Me	H	i-Pr	CO	Me	Me	3-F	60~61
6.6	3-CR ₃	H	Me	CO	Me	Me	3-C ₂	71~74
6.7	H	Me	Allyl	CO	Me	Me	3-F	94~95
6.8	H	Me	Allyl	CO	Me	Me	3-C ₂	87~89
6.9	H	Me	Et	CO	Me	Me	3-F	76~79
7.0	H	Me	Et	CO	Me	Me	3-C ₂	96~98
7.1	H	Me	Et	CO	Me	Me	3-CF ₃	76~78
7.2	H	Me	Et	CO	Me	Me	H	71~74
7.3	H	Me	Et	CO	Me	Et	H	62~65
7.4	H	Me	Et	CO	Me	Et	4-C ₂	粘着性液体

用しても良い。

此合する除草剤の種類としては、例えば、ファーム・ケミカルズ・ハンドブック(Farm Chemicals Handbook)1987年版に記載されている化合物などがある。その適用用量は適用場面、施用時期、施用方法、栽培作物等により、差異はあるが一般には有効成分量としてヘクタール(ha)当たり0.1~5kg程度が適当である。

次に具体的に本発明化合物を用いる場合の製剤の配合例を示す。但し本発明の配合例は、これらのみに限定されるものではない。なお、以下の配合例において「部」は重量部を意味する。

配合例1 水和剤

本発明化合物 1 4.5 部

ジークリート PMP 4.8 部
(カオリン系クレー:
ジークリート工業商品名)

ソルボール 5050 2 部
(アニオン性界面活性剤:
東邦化学工業商品名)

ルノックス 1000C 3 部
(アニオン性界面活性剤:
東邦化学工業商品名)

カーブレックスキ80 (固結防止剤) …… 2部
(ホワイトカーボン:
塩野義製薬商品名)

以上を均一に混合粉碎して水和剤とする。

配合例2 水和剤

本発明化合物A4 …… 4.5部

ジークライトDPP …… 4.8部
(カオリン系クレー:
ジークライト工業物商品名)

ソルボール5050 …… 2部
(アニオニ性界面活性剤:
東邦化学工業物商品名)

ルノックス1000C …… 3部
(アニオニ性界面活性剤:
東邦化学工業物商品名)

カーブレックスキ80 (固結防止剤) …… 2部
(ホワイトカーボン:
塩野義製薬商品名)

以上を均一に混合粉碎して水和剤とする。

配合例3 水和剤

本発明化合物A7 …… 4.5部

ジークライトDPP …… 4.8部
(カオリン系クレー:
ジークライト工業物商品名)

ソルボール5050 …… 2部
(アニオニ性界面活性剤:
東邦化学工業物商品名)

ソルボール5005X …… 6部
(非イオニ性界面活性剤とアニオニ性界面活性剤との複合物:
東邦化学工業物商品名)

以上を均一に混合して乳剤とする。

配合例4 フロアブル剤

本発明化合物A1.1 …… 3.5部

アグリゾールS-711 …… 8部
(非イオニ性界面活性剤:花王物商品名)

ルノックス1000C …… 0.5部
(アニオニ性界面活性剤:
東邦化学工業物商品名)

1号ロードボール水 …… 2.0部
(増粘剤:ローン・ブラン社商品名)

エチレングリコール(凍結防止剤) …… 8部

水 …… 2.85部

以上を均一に混合して、フロアブル剤とする。

配合例5 乳剤

本発明化合物A1.1 …… 1部

ペントナイト …… 5.5部

タルク …… 4.4部

以上を均一に混合粉碎した後、少量の水を加えて攪拌混合捏和し、押出式造粒機で造粒し、乾燥して粒剤にする。

ルノックス1000C …… 5部
(アニオニ性界面活性剤:
東邦化学工業物商品名)

カーブレックスキ80 (固結防止剤) …… 2部
(ホワイトカーボン:
塩野義製薬商品名)

以上を均一に混合粉碎して水和剤とする。

配合例6 乳剤

本発明化合物A1.1 …… 5.0部

ジークライトDPP …… 4.3部
(カオリン系クレー:
ジークライト工業物商品名)

ソルボール5050 …… 2部
(アニオニ性界面活性剤:
東邦化学工業物商品名)

ルノックス1000C …… 3部
(アニオニ性界面活性剤:
東邦化学工業物商品名)

カーブレックスキ80 (固結防止剤) …… 2部
(ホワイトカーボン:
塩野義製薬商品名)

以上を均一に混合粉碎して水和剤とする。

配合例7 乳剤

本発明化合物A1.1 …… 6部

キシレン …… 7.1部

イソホロン …… 1.5部

使用に際しては上記水和剤、乳剤、フロアブル剤は水で50~1000倍に希釈して、有効成分が1ヘクタール(ha)当たり0.01~5kgになるように散布する。

次に、本発明化合物の除草剤としての有用性を以下の試験例において具体的に説明する。

試験例1 滲水条件における除草効果試験

1/5000アールのワグネルポット中に沖積土壌を入れた後、水を入れて湛和し水深4cmの湛水条件とする。ホタルイおよびタマガヤツリの種子を上記ポットに播種し、さらに25週期のイネ苗を移植した。ポットを25~30℃の温室内に置いて植物を育成し、播種3日後に水面へ所定薬量となるように、薬剤希釈液をメスビペットで滴下処理した。薬液滴下後5週目に、イネおよび雑草に対する除草効果を下記の判定基準に従い調査した。結果を表-1に示す。

判定基準

5: 完全枯死あるいは90%以上の抑制

4: 70~90%の抑制

5 : 40~70% の抑制

2 : 20~40% の抑制

1 : 5~20% の抑制

0 : 5% 以下の抑制

抑制の程度は、肉眼による観察調査から求め
た。

表 - IV

本発明 化合物 No.	葉 量 (kg/ha)	ホ タル イ	タ マ ガ ナ ツ リ	移 植 イ ネ
1	0.08	5	5	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0
6	0.08	4	4	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0
8	0.08	5	5	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0
21	0.08	4	4	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0

本発明 化合物 No.	葉 量 (kg/ha)	ホ タル イ	タ マ ガ ナ ツ リ	移 植 イ ネ
22	0.08	5	5	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0
34	0.08	4	4	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0

本発明 化合物 No.	葉 量 (kg/ha)	ホ タル イ	タ マ ガ ナ ツ リ	移 植 イ ネ
35	0.08	5	5	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0
36	0.08	5	5	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0
37	0.08	4	4	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0
38	0.08	4	4	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0

本発明 化合物 No.	葉 量 (kg/ha)	ホ タル イ	タ マ ガ ナ ツ リ	移 植 イ ネ
40	0.08	4	4	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0
41	0.08	5	5	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0
42	0.08	5	5	0
	0.16	5	5	0
	0.32	5	5	0

第1頁の続き

⑥Int. Cl.⁵A 01 N 37/42
37/48

識別記号

序内整理番号

8930-4H
8930-4H

⑦発明者 渡辺 重臣 埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470 日産化学工業株式会
社生物科学研究所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-240704

(43)Date of publication of application : 28.10.1991

(51)Int.CI.

A01N 37/18
A01N 37/36
A01N 37/38
A01N 37/42
A01N 37/48

(21)Application number : 02-033376

(71)Applicant : SAGAMI CHEM RES CENTER
NISSAN CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 14.02.1990

(72)Inventor : HIRAI KENJI
NAKAMURA KAZUMI
KAWAMURA YASUO
NAWAMAKI TSUTOMU
WATANABE SHIGEOMI

(54) HERBICIDE CONTAINING PHENYL PYRUVIC ACID AMIDE DERIVATIVE AS ACTIVE INGREDIENT

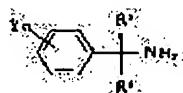
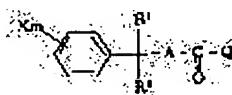
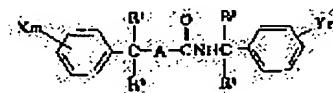
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I [X is H or halogen, (halo)alkyl, alkoxy, NO₂ or alkoxy carbonyl; R₁ is H, alkyl, alkenyl or alkynyl; R₂ is R₁ except H; R₁ and R₂ together form alkylidene or (CH₂)₂₋₅; A is CO or CH(Z) (Z is halogen, OH or alkoxy); R₃ and R₄ are H or alkyl; Y is H, halogen, (Halo)alkyl or alkoxy; m and n are 1 or 5].

EXAMPLE: N-(a,a-Dimethylbenzyl)-3-methyl-2-oxo-3-phenylbutanoic acid amide.

USE: A herbicide for paddy field capable of exhibiting strong weed killing action against annual weed and perennial weed of paddy field and exhibiting high safety to rice.

PREPARATION: A phenylpyruvic acid derivative expressed by formula III (Q is halogen, OH, etc.) is reacted with an amine expressed by formula III to provide the compound expressed by formula I.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office